

1AP20 Rec'd PCT/PTO 15 JUN 2006

Composition ignifugée à base de matrice thermoplastique

5 La présente invention concerne une composition thermoplastique ignifugée comprenant un système d'ignifugation particulier à base de sel d'acide phosphinique et de dérivés de la mélamine. Cette composition est notamment utile pour la réalisation d'articles employés dans le domaine de la connectique électrique ou électronique.

10 Les compositions à base de résines thermoplastiques sont utilisées pour la réalisation d'articles par différents procédés de mise en forme. Ces articles sont utilisés dans de nombreux domaines techniques, tels que pour la réalisation de pièces de systèmes électriques ou électroniques. Ces pièces doivent présenter des propriétés mécaniques élevées mais également des propriétés de résistance
15 chimique, d'isolation électrique, ainsi qu'une bonne ignifugation lorsque ces pièces rentrent en combustion. Un des aspects important est que ces pièces ne doivent pas rentrer en combustion, c'est à dire ne pas produire de flammes ; ou alors rentrer en combustion mais à des températures les plus élevée possible.

L'ignifugation des compositions à base de matrice thermoplastique a été étudiée
20 depuis très longtemps. Ainsi, les ignifugeants principaux utilisés sont le phosphore rouge, les composés halogénés tels que les polybromodiphényles, les polybromodiphénoxydes, les polystyrènes bromés, des composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine et plus récemment les phosphates,
25 polyphosphates et pyrophosphates de mélamine, les acides organo-phosphoreux et leurs sels.

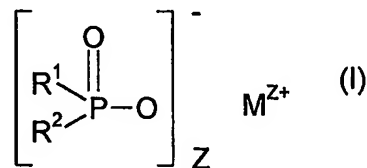
On recherche de manière constante des agents ignifugeants ayant des propriétés d'ignifugation de plus en plus élevées. Par ailleurs, les ignifugeants, utilisés généralement dans des quantités importantes conduisent à des problèmes de
30 mise en forme des pièces. De plus, certains ignifugeants contenant des halogènes ou du phosphore rouge peuvent générer des gaz ou vapeurs toxiques lors de la combustion de la composition polyamide. En outre, les ignifugeants sont connus pour être instables à des températures élevées. Ainsi, une partie des

ignifugeants se dégrade lors du procédé de fabrication de l'article plastique, diminuant ainsi leur efficacité ignifugeante.

Il existe ainsi un besoin de compositions à base de matrice thermoplastique pour la réalisation d'articles ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes et une
5 bonne ignifugation, tout en évitant les inconvénients mentionnés précédemment.

La présente invention a pour premier objet une composition à base de matrice thermoplastique comprenant un système d'ignifugation comprenant au moins :

- un composé (F1) de formule (I) :



10 dans lequel :

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbones, et/ou un radical aryle ;

M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc,
15 préférentiellement un ion magnésium et/ou aluminium ;

Z représente 2 ou 3, préférentiellement 3 ;

- un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un dérivé de condensation de la mélamine ; et

- 20 - un composé (F3) qui est un dérivé de condensation de la mélamine ;

ladite composition comprend préférentiellement au moins 13 % en poids de composés F1 et F2, plus préférentiellement au moins 15 %, par rapport au poids total de la composition.

La demanderesse a découvert de manière tout à fait surprenante que les
25 composés de ce système d'ignifugation particulier selon l'invention agissent en synergie dans la composition à base de matrice thermoplastique et permettent d'obtenir des articles présentant outre une faible propagation des flammes, de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité thermique, une capacité

élevée à ne pas générer de flammes, lorsqu'ils entrent en contact avec des corps incandescents ou propageant des flammes.

La composition selon l'invention peut comprendre de 1 à 50 % en poids du système d'ignifugation selon l'invention comprenant au moins les composés F1, F2 et F3, préférentiellement de 5 à 40 %, encore plus préférentiellement de 10 à 30 %, particulièrement de 15 à 30 %, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut comprendre de 1 à 30 % en poids de composé F1, préférentiellement de 1 à 20 % en poids, plus préférentiellement de 5 à 15 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre de 1 à 20 % en poids de composé F2, préférentiellement de 2 à 10 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 20 % en poids de composé F3, préférentiellement de 1 à 10 % en poids.

Préférentiellement, le rapport en poids des composés F1 et F2 est respectivement compris entre 1 :1 et 4 :1, préférentiellement aux environs de 2:1 et 3:2.

R¹ et R² du composé F1 de formule (I) peuvent être identiques ou différents et représenter un méthyle, éthyle, n-propyl, isopropyl, n-butyl, ter-butyl, n-pentyl et/ou aryle tel qu'un phényle par exemple. M est préférentiellement un ion aluminium. L'acide phosphinique du composé F1 peut être choisi par exemple parmi le groupe comprenant : l'acide diméthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide diéthyl phosphinique, l'acide méthyl-n-propyl phosphinique, et/ou leur mélange. Différents acides phosphiniques peuvent être utilisés en combinaison. Les composés F1 sont notamment décrits dans le brevet US6255371.

Les sels d'acide phosphinique selon l'invention peuvent être préparés selon les méthodes usuelles bien connues de l'homme du métier, telle que par exemple celle décrite dans le brevet EP 0699708. Les sels d'acide phosphinique selon l'invention peuvent être utilisés sous différentes formes dépendantes de la nature du polymère et des propriétés désirées. Par exemple, pour obtenir une bonne dispersion dans le polymère, un sel d'acide phosphinique peut être sous forme de fines particules.

Le composé F2 est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un dérivé de

condensation de la mélamine. Différents composés F2 peuvent être utilisés en combinaison. Les dérivés condensés de la mélamine sont par exemple le mélam, le mélem et le mélon. On peut également utiliser des composés encore plus condensés. Préférentiellement, le composé F2 peut être choisi par exemple parmi

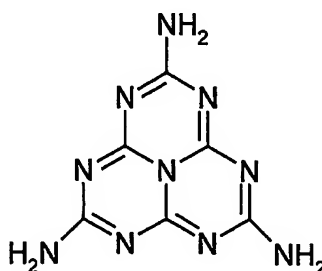
5 le groupe comprenant les produits de réaction suivants : polyphosphate de mélamine, polyphosphate de mélam, et polyphosphate de mélem, et/ou leur mélange. Il est particulièrement préférable d'utiliser un polyphosphate de mélamine ayant des chaînes d'une longueur supérieure à 2, et en particulier supérieure à 10. Ces composés sont notamment décrits dans le brevet

10 WO9839306 et US6255371. Les composés F2 peuvent être également obtenus par des procédés autres que ceux basés sur la réaction directe avec un acide phosphorique. Par exemple, le polyphosphate de mélamine peut être préparé par réaction de la mélamine avec de l'acide polyphosphorique (voir WO9845364), mais également par condensation du phosphate de mélamine et du

15 pyrophosphate de mélamine (voir WO9808898).

Le composé F3 est un dérivé de condensation de la mélamine, tel que par exemple le mélam, le mélem, le mélon et/ou menthone. On peut également utiliser des composés encore plus condensés. Différents composés F3 peuvent être utilisés en combinaison. Préférentiellement, on utilise le mélem qui est un

20 composé de formule $C_6H_6N_{10}$, que l'on peut représenter avec la formule suivante :



D'une manière tout à fait préférentielle, le système d'ignifugation de la présente invention comprend un composé F1 de formule (I) dans lequel $R_1=R_2$ =éthyle, M = aluminium et Z=3 ; un composé F2 : polyphosphate de mélamine ; et un composé

25 F3 qui est du mélem. Le rapport en poids des composés F1 et F2 peut être par exemple respectivement de 2 :1.

La présente invention concerne une composition à base de matrice thermoplastique choisie dans le groupe comprenant : les (co)polyamides ; les (co)polymères de mono ou dioléfine, tel que le polypropylène, le polyisobutylène, le polybutylène, le polybutadiène, le polyéthylène ; les copolymères éthylène-propylène, le copolymère de styrène éventuellement greffé, tel que le polystyrène, le poly(p-méthylstyrène, le poly-(α -méthylstyrène) ; le copolymère de styrène ou α -méthylstyrène avec des diènes ou avec des acryliques, tel que le styrène-butadiène, le styrène-acrylonitrile, le styrène maleic anhydride ; les polyuréthanes, les polymères comprenant des halogènes, tel que le polychloropropène, les polymères dérivés d'acides α,β -insaturés, tel que le polyacrylate, le polyméthacrylate, le polyacrylonitrile, le polyacrylamide, les polymères insaturés dérivés d'alcools et d'amines, tel que l'alcool polyvinylique, les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle ; les polyacétals tel que le polyoxyméthylène, les polyphénylènes oxyde, les polyphénylène éther, les polyphénylènes sulfide, les polyurés, les polycétones, les polyimides, les polyesters, tel que le polyéthylène téréphthalate, le polybutylène téréphthalate, les polycarbonates, les polyester carbonates, les polysulfones, les polyéther sulfones, leurs dérivés et/ou leurs mélanges.

On peut citer, par exemple, les polyamides semi-cristallins ou amorphes linéaires, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame et/ou d'un aminoacide, ou les polyamides obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères. Ces copolyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphthalamides obtenus à partir d'acide téréphthalique et/ou isophtalique, les copolyamides obtenus à partir de caprolactame, et d'un ou plusieurs monomères généralement utilisés pour la fabrication des polyamides, tel que l'acide adipique, l'acide téréphthalique, et/ou l'hexaméthylène diamine.

Le polyamide est de préférence choisi parmi les polyamides semi-cristallins par exemple, les polymères obtenus par action de polycondensation de diacides

carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 12 atomes de carbone tels que, par exemple l'acide adipique, acide azélaïque, acide sébacique, acide dodécanoïque ou un mélange de ceux-ci avec des diamines biprimaires de préférence aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées ayant de 4 à 12 atomes de carbone telles que, par exemple l'hexaméthylène diamine, la triméthylhexaméthylène diamine, la tétraméthylène diamine, la m-xylène diamine ou un mélange de celles-ci; les polyamides obtenus soit par homopolycondensation directe d'acide ω -aminoalcanoïque comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, soit par ouverture hydrolytique et polymérisation des lactames dérivés de ces acides ; les copolyamides obtenus à partir des monomères de départ des polyamides précités, le composant acide de ces copolyamides pouvant consister en outre en partie en acide téréphtalique et/ou en acide isophtalique ; et les mélanges de ces polyamides ou leurs copolymères.

A titre d'illustration des polyamides obtenus par polycondensation de diacides et de diamines, on citera par exemple : le polyamide 4,6 (polymère de tétraméthylènediamine et d'acide adipique), le polyamide 6,6 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide adipique), le polyamide 6,9 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide azélaïque), le polyamide 6,10 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide sébacique), le polyamide 6,12 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide dodécanedioïque).

A titre d'illustration des polyamides obtenus par homopolycondensation qui peuvent convenir, on citera : le polyamide 4 (polymère d'acide amino-4 butanoïque ou de γ -butyrolactame), le polyamide 5 (polymère d'acide amino-5 pentanoïque ou de δ -amylolactame), le polyamide 6 (polymère d' ϵ -caprolactame), le polyamide 7 (polymère d'acide amino-7 heptanoïque), le polyamide 8 (polymère de capryllactame), le polyamide 9 (polymère d'acide amino-9 nonanoïque), le polyamide 10 (polymère d'acide amino-10 décanoïque), le polyamide 11 (polymère d'acide amino-11 undécanoïque), le polyamide 12 (polymère d'acide amino-12 dodécanoïque ou de laurylactame).

A titre d'illustration des copolyamides, on citera par exemple : le polyamide 6,6/6,10 (copolymère d'hexaméthylènediamine, d'acide adipique et d'acide sébacique), le polyamide 6,6/6 (copolymère d'hexaméthylènediamine, d'acide

adipique et de caprolactame), le polyamide 6/12, le polyamide 6/11, le polyamide 6/6,36.

On peut également citer le polyamide 6(T) qui est un polyamide obtenu par polycondensation d'acide téréphtalique et d'hexaméthylène diamine ; le
5 polyamide 9(T) qui est un polyamide obtenu par polycondensation d'acide téréphtalique et d'une diamine comprenant 9 atomes de carbone ; le polyamide 6(I) qui est un polyamide obtenu par polycondensation d'acide isophtalique et d'hexaméthylène diamine ; et le polyamide MXD6 qui est un polyamide obtenu par polycondensation d'acide adipique et de métaxylylène diamine.

10 La matrice (co)polyamide selon l'invention comprend généralement au moins un (co)polyamide choisi dans le groupe comprenant : le (co)polyamide 6 ; 4 ; 11 ; 12, 4.6 ; 6.6 ; 6.9 ; 6.10 ; 6.12 ; 6.18 ; 6.36 ; 6(T) ; 9(T) ; 6(I) ; MXD6 ; leurs copolymères et/ou mélanges.

La composition selon l'invention peut également comprendre des charges de
15 renfort bien connues de l'homme du métier et choisies par exemple dans le groupe comprenant des fibres de verre, de carbone, minérales, céramiques, organiques thermorésistantes comme les fibres en polyphthalamide, et des charges minérales telles que la wollastonite, le kaolin, l'argile, la silice et le mica, et des nanocharges minérales telles que la montmorillonite et l' α -ZrP ; et/ou leurs
20 mélanges. Les fibres de verre sont particulièrement préférées selon l'invention. Les fibres de verre préférentiellement utilisées sont des fibres de verre pour polyamide, ayant, par exemple, un diamètre moyen compris entre 5 et 20 μ m, préférentiellement entre 10 et 14 μ m, telles que par exemple les fibres de verre CS123D-10C (Owens Corning Fibreglass), CS1103 (Owens Corning Fibreglass)
25 et CS983 (Vetrotex) et CS99B (Vetrotex). Les charges de renfort peuvent représenter de 0 à 80 %, préférentiellement de 5 à 55 %, encore plus préférentiellement de 10 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs
30 additifs habituellement utilisés par un homme du métier dans les compositions utilisées pour la fabrication d'articles moulés. Ainsi, on peut citer à titre d'exemple d'additifs les stabilisants thermiques, les agents de moulage tels que le calcium stéarate, les stabilisants UV, les antioxydants, les lubrifiants, les réducteurs

d'abrasion, les pigments, colorants, plastifiants, les promoteurs de marquage au laser ou des agents modifiant la résilience. A titre d'exemple, les antioxydants et stabilisants chaleur sont, par exemple, des halogénures d'alcalins, des halogénures de cuivre, les composés phénoliques stériquement encombrés, les phosphites organiques et les amines aromatiques.

La composition selon l'invention peut également comprendre en outre différents autres composés ignifugeants ou agents synergiques au système d'ignifugation, tel que des stabilisants thermiques. On peut citer, par exemple, la poudre de céramique, l'hydroxyde de magnésium, les hydrotalcites, les carbonates de magnésium et les autres carbonates alcalino-terreux, l'oxyde de zinc, le stannate de zinc, l'hydroxystannate de zinc, le phosphate de zinc, le borate de zinc, le sulfide de zinc, l'hydroxyde d'aluminium, le phosphate d'aluminium et le phosphore rouge, les composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine et/ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine. Les composés à base de zinc, tel que le borate de zinc, peuvent être présent dans des proportions comprises entre 0,01 et 5 % en poids, préférentiellement entre 0,1 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une composition ignifugée selon l'invention dans lequel on mélange, par exemple à l'extrusion en voie fondue ou à sec, au moins une matrice thermoplastique et au moins un système d'ignifugation tels que décrit précédemment.

Le mélange peut être effectué à l'état fondu par exemple dans une extrudeuse mono ou baxis, ou par mélange sans passer à l'état fondu, par exemple dans un mélangeur mécanique. Les composés peuvent être introduits simultanément ou successivement. Tous les moyens connus de l'homme du métier concernant l'introduction des différents composés d'une composition thermoplastique peuvent être utilisés. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, soumise à une force de cisaillement, et véhiculée. De tels dispositifs sont parfaitement connus de l'homme du métier. La composition selon l'invention, lorsqu'elle est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion peut être conditionnée sous forme de granulés ou utilisée directement pour la mise en forme d'un article.

La présente invention concerne aussi un article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'invention notamment par un procédé choisi dans le groupe comprenant un procédé d'extrusion, tel que l'extrusion de feuilles et de films, de moulage, tel que le moulage par compression, d'injection, tel que le moulage par injection, et de filage. De tels articles peuvent être utilisés dans le domaine de l'automobile, de la connectique électrique ou électronique tels que des éléments de disjoncteurs, interrupteurs, connecteurs ou analogues.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

- 10 Les composés utilisés dans les exemples ci-dessous sont les suivants :
- PA 66 : PA 66 ayant un indice de viscosité de 140 ml/g (ISO 307, acide formique), et un Mn de 17600 g/mol (mesurée par GPC) ;
 - Composé F1 de formule (VI) dans lequel $R_6=R_7$ =éthyle, M=aluminium et Z=3 ;
 - 15 - Composé F2 : polyphosphate de mélamine.
 - Composé F3 : mélem (2,6,10-triamine symmetric-heptazine) Delacal® 450 (Delamin) ;
 - FV : Fibres de verre CS99B (Vetrotex) ;
 - SC : Stéarate de calcium.
 - 20 - BZ : Borate de zinc : Firebrake® ZB (US Borax)

Exemple 1 : Fabrication de compositions

Les compositions sont préparées par mélange des composants dans des proportions indiquées dans le tableau 1 de l'exemple 2, sur une extrudeuse double-vis Werner & Pfleiderer ZSK 40, ayant une vitesse de vis de 200 rpm et une sortie de 35 kg/h, à une température de 270°C. Les fibres de verre sont ajoutées au mélange à la gorge de l'extrudeuse. Les granulés sont séchés et fondus sur une machine de moulage par injection Arburg 320 M500-210 à une température de 270-280°C et ensuite moulés à 80-90°C, sous forme d'éprouvettes.

Les compositions finales comprennent 30 % de fibres de verre et 0,5 % de stéarate de calcium.

Exemple 2 : Mesure des propriétés

Les propriétés sont déterminées sur des éprouvettes, selon les méthodes suivantes :

- La résistance à la flamme est mesurée selon le test UL-94 ("Underwriters Laboratories"). Ce test est réalisé avec des éprouvettes d'épaisseur de 0,8 mm, après conditionnement de 48 heures à 50 % RH (humidité relative) et 168 heures à 70°C. Le résultat est codifié comme suit : N.C : non classé (ignifugation faible). V-2 : le temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; goutte de polyamide enflammant le coton. V-1 : temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton par la goutte. V-0 : temps moyen de combustion est inférieur à 5 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 10 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton.
- GWFT : On mesure la capacité à l'extinction d'une flamme provoquée par l'application d'un fil incandescent selon la norme IEC 60695-2-12 sur des éprouvettes d'épaisseur de 1,0 mm et de surface 80*80 mm, à une température de 960°C. On note que la composition passe avec succès le test lorsqu'il y a inflammation durant l'application du fil incandescent mais auto-extinction dans les 30 secondes après enlèvement dudit fil incandescent. On note que la composition échoue au test lorsqu'il y a inflammation durant l'application du fil incandescent et pas d'auto-extinction dans les 30 secondes après enlèvement dudit fil incandescent. Le test est passé avec succès lorsque les trois éprouvettes différentes confirment successivement la même température.
- GWIT : On mesure la capacité à ne pas former une flamme suite à l'application d'un fil incandescent selon la norme IEC 60695-2-13 sur des éprouvettes d'épaisseur de 1,0 mm, à une température de 750°C. La norme prévoit que lorsque l'échantillon passe avec succès le test à 750°C, est additionné 25°C à cette température, et l'échantillon est par conséquent classifié avec un GWIT de 775°C. On note que la composition passe avec succès le test lorsqu'il n'y a pas d'inflammation durant l'application du fil incandescent. On note que la composition échoue au test lorsqu'il y a inflammation durant l'application du fil incandescent, c'est à dire production de flammes ayant une permanence de plus

de 5 secondes. Le test est passé avec succès lorsque les trois éprouvettes différentes confirment successivement la même température.

- Résistance aux chocs CHARPY selon les normes ISO 179\1eA et ISO 179\1eU.
- 5 - CTI : selon la norme IEC 112. La résistance CTI est le voltage pour lequel un matériel ne subit pas de flammes au niveau de sa superficie. Pour ce test, on vient appliquer 50 fois, et ce toutes les trente secondes, des courants en même point, par l'intermédiaire d'une solution saline de chlorure d'ammonium qui chute au sein d'un intervalle fixe entre deux électrodes. S'il n'advient pas de flammes et
- 10 ce jusqu'au terme des 50 applications, le test est passé avec succès.

Les propriétés des compositions réalisées précédemment sont rassemblées dans le tableau 1 (les pourcentages sont exprimés en poids).

Tableau 1

	A	1	2	3	4
PA 66 (%)	51,5	46,5	50	47	46,5
F1 (%)	11,5	11,5	12,5	10	12
F2 (%)	6	6	6,5	5	6
F3 (%)	0	5	1	7	5
BZ (%)	0,5	0,5	0,5	0,5	0
GWIT (775°C)	échec	passe	passe	passe	passe
GWFT (960°C)	passe	passe	passe	passe	passe
UL 94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
CHARPY (KJ/m ²)	59,6	49,9	53,3	49,1	56,5
CTI (volt)	600	600	600	575	-

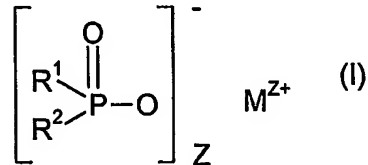
15

Les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des articles ayant un comportement mécanique très satisfaisant ainsi qu'une faible inflammation et une bonne ignifugation, par rapport aux articles obtenus à partir de compositions de l'art antérieur ne comprenant pas de mélem.

REVENDICATIONS

1. Composition à base de matrice thermoplastique comprenant un système d'ignifugation comprenant au moins :

- 5 - un composé (F1) de formule (I) :



dans lequel :

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones, et/ou un radical aryle ; M

10 représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc ; Z représente 2 ou 3 ;

- un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un dérivé de condensation de la mélamine ; et

- 15 - un composé (F3) qui est un dérivé de condensation de la mélamine ;

ladite composition comprenant au moins 13 % en poids de composés F1 et F2, préférentiellement au moins 15 %, par rapport au poids total de la composition.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1

20 à 50 % en poids du système d'ignifugation comprenant au moins les composés F1, F2 et F3, par rapport au poids total de la composition.

3. Composition selon la revendication 1 à 2, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 30 % en poids de composé F1.

25

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 20 % en poids de composé F2.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 20 % en poids de composé F3.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'acide phosphinique du composé F1 est choisi parmi le groupe comprenant : l'acide diméthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide diéthyl phosphinique et l'acide méthyl-n-propyl phosphinique, et/ou leur mélange.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composé F2 est choisi parmi le groupe comprenant : le polyphosphate de mélamine, polyphosphate de mélam, et polyphosphate de mélem, et/ou leur mélange.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé F3 est choisi parmi le groupe comprenant : le mélam, le mélem, le mélon, et/ou leur mélange.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que matrice thermoplastique est choisie dans le groupe comprenant : les (co)polyamides ; les (co)polymères de mono ou dioléfine, tel que le polypropylène, le polyisobutylène, le polybutylène, le polybutadiène, le polyéthylène ; les copolymères éthylène-propylène, le copolymère de styrène éventuellement greffé, tel que le polystyrène, le poly(p-méthylstyrène, le poly-(α -méthylstyrène) ; le copolymère de styrène ou α -méthylstyrène avec des diènes ou avec des acryliques, tel que le styrène-butadiène, le styrène-acrylonitrile, le styrène maleic anhydride ; les polyuréthanes, les polymères comprenant des halogènes, tel que le polychloropropène, les polymères dérivés de α , β acides insaturés, tel que le polyacrylate, le polyméthacrylate, le polyacrylonitrile, le polyacrylamide, les polymères insaturés dérivés d'alcools et d'amines, tel que l'alcool polyvinylique, les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle ; les polyacétals tel que le polyoxyméthylène, les polyphénylènes oxyde, les

polyphénylènes éther, les polyphénylènes sulfide, les polyurés, les polycétones, les polyimides, les polyesters, tel que le polyéthylène téréphthalate, le polybutylène téréphthalate, les polycarbonates, les polyester carbonates, les polysulfones, les polyéther sulfones, leurs dérivés et/ou leurs mélanges.

5

10. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que matrice (co)polyamide comprend au moins un (co)polyamide choisi dans le groupe comprenant : le (co)polyamide 6 ; 4 ; 11 ; 12, 4.6 ; 6.6 ; 6.9 ; 6.10 ; 6.12 ; 6.18 ; 6.36. ; 6(T) ; 9(T) ; 6(I) ; MXD6 ; leurs copolymères et/ou mélanges.

10

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ladite composition comprend des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant : des fibres de verre, des fibres de carbone, des fibres minérales, des fibres céramiques, des fibres organiques thermorésistantes ; des charges minérales telles que la wollastonite, le kaolin, l'argile, la silice et le mica, et des nanocharges minérales telles que la montmorillonite et l' α -Zr phosphate, et/ou leurs mélanges.

15

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ladite composition comprend des agents ignifugeants ou des agents synergiques au système d'ignifugation choisis parmi le groupe comprenant : la poudre de céramique, l'hydroxyde de magnésium, les hydrotalcites, les carbonates de magnésium et les autres carbonates alcalino-terreux, l'oxyde de zinc, le stannate de zinc, l'hydroxystannate de zinc, le phosphate de zinc, le borate de zinc, le sulfide de zinc, l'hydroxyde d'aluminium, le phosphate d'aluminium et le phosphore rouge, les composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine et/ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine.

20

25

13. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel on mélange au moins la matrice thermoplastique avec le système d'ignifugation comprenant au moins les composés F1, F2 et F3.

30

14. Article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/5313 C08K5/3492

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 255 371 B1 (NASS BERND ET AL) 3 July 2001 (2001-07-03) cited in the application claims 1-16; table 3	1-14
Y	US 6 642 288 B1 (HULSKOTTE RICHERDES J M) 4 November 2003 (2003-11-04) column 2, lines 14-40; claim 1; examples 26,28; table 2	1-14
Y	US 5 985 960 A (DE KEIJZER AUGUSTINUS E H ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) claims 1,8,14; examples 3-6	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2005

Date of mailing of the international search report

30/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003281

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6255371	B1	03-07-2001	DE 19933901 A1 EP 1070754 A2 JP 2001072978 A	01-02-2001 24-01-2001 21-03-2001
US 6642288	B1	04-11-2003	NL 1006525 C2 AU 7085298 A DE 69828509 D1 EP 0996678 A1 JP 2001509531 T WO 9902606 A1 TW 546344 B	12-01-1999 08-02-1999 10-02-2005 03-05-2000 24-07-2001 21-01-1999 11-08-2003
US 5985960	A	16-11-1999	BE 1008947 A3 AT 224378 T AU 3938395 A AU 3938595 A CA 2206535 A1 CN 1288906 A ,C CN 1173173 A ,C CN 1174563 A ,C DE 69514544 D1 DE 69514544 T2 DE 69528282 D1 DE 69528282 T2 EP 0794976 A1 EP 0794948 A1 ES 2181796 T3 JP 10509998 T JP 3620852 B2 JP 10511409 T KR 216479 B1 WO 9617013 A1 WO 9616948 A1 US 6051708 A US 2001008913 A1	01-10-1996 15-10-2002 19-06-1996 19-06-1996 06-06-1996 28-03-2001 11-02-1998 25-02-1998 17-02-2000 10-08-2000 24-10-2002 08-05-2003 17-09-1997 17-09-1997 01-03-2003 29-09-1998 16-02-2005 04-11-1998 16-08-1999 06-06-1996 06-06-1996 18-04-2000 19-07-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/003281

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08K5/5313 C08K5/3492

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 6 255 371 B1 (NASS BERND ET AL) 3 juillet 2001 (2001-07-03) cité dans la demande revendications 1-16; tableau 3	1-14
Y	US 6 642 288 B1 (HULSKOTTE RICHERDES J M) 4 novembre 2003 (2003-11-04) colonne 2, ligne 14-40; revendication 1; exemples 26,28; tableau 2	1-14
Y	US 5 985 960 A (DE KEIJZER AUGUSTINUS E H ET AL) 16 novembre 1999 (1999-11-16) revendications 1,8,14; exemples 3-6	1-14

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Dury, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/003281

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6255371	B1	03-07-2001	DE 19933901 A1	01-02-2001
			EP 1070754 A2	24-01-2001
			JP 2001072978 A	21-03-2001
US 6642288	B1	04-11-2003	NL 1006525 C2	12-01-1999
			AU 7085298 A	08-02-1999
			DE 69828509 D1	10-02-2005
			EP 0996678 A1	03-05-2000
			JP 2001509531 T	24-07-2001
			WO 9902606 A1	21-01-1999
			TW 546344 B	11-08-2003
US 5985960	A	16-11-1999	BE 1008947 A3	01-10-1996
			AT 224378 T	15-10-2002
			AU 3938395 A	19-06-1996
			AU 3938595 A	19-06-1996
			CA 2206535 A1	06-06-1996
			CN 1288906 A ,C	28-03-2001
			CN 1173173 A ,C	11-02-1998
			CN 1174563 A ,C	25-02-1998
			DE 69514544 D1	17-02-2000
			DE 69514544 T2	10-08-2000
			DE 69528282 D1	24-10-2002
			DE 69528282 T2	08-05-2003
			EP 0794976 A1	17-09-1997
			EP 0794948 A1	17-09-1997
			ES 2181796 T3	01-03-2003
			JP 10509998 T	29-09-1998
			JP 3620852 B2	16-02-2005
			JP 10511409 T	04-11-1998
			KR 216479 B1	16-08-1999
			WO 9617013 A1	06-06-1996
			WO 9616948 A1	06-06-1996
			US 6051708 A	18-04-2000
			US 2001008913 A1	19-07-2001